

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 5月27日

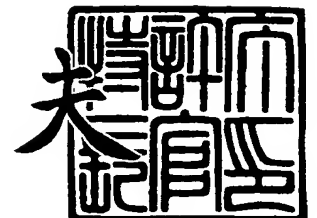
出願番号  
Application Number: 特願2003-148808  
[ST. 10/C]: [JP2003-148808]

出願人  
Applicant(s): 財団法人電力中央研究所  
日本インスツルメンツ株式会社

2004年 2月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010163

【書類名】 特許願

【整理番号】 5988

【提出日】 平成15年 5月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/31

【発明の名称】 ガス中の水銀測定方法および装置

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 丁目 6 番 1 号 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

    【氏名】 牧野 尚夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 丁目 6 番 1 号 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

    【氏名】 白井 裕三

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂 2 丁目 6 番 1 号 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

    【氏名】 野田 直希

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 日本インスツルメンツ株式会社内

    【氏名】 谷田 幸次

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 日本インスツルメンツ株式会社内

    【氏名】 星野 宗弘

## 【特許出願人】

【識別番号】 000173809

【氏名又は名称】 財団法人電力中央研究所

## 【特許出願人】

【識別番号】 599102310

【氏名又は名称】 日本インスツルメンツ株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100087941

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉本 修司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086793

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 雅士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100112829

【弁理士】

【氏名又は名称】 堤 健郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012793

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス中の水銀測定方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス中の総水銀(金属水銀+ 2 価水銀)と金属水銀を分別して連続的に測定する方法であって、

第 1 の固定触媒が充填された第 1 カラムと、第 2 の固定触媒が充填された第 2 カラムとを並列に接続し、

ガスを第 1 および第 2 カラムに注入し、

第 1 カラムの第 1 の固定触媒により 2 価水銀を捕集除去して、ガス中の金属水銀のみを通過させ、

第 2 カラムの第 2 の固定触媒により 2 価水銀を金属水銀に還元して、この 2 価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を通過させ、

第 1 カラムの通過後に前記ガス中の 2 価水銀を除去した金属水銀をサンプルガス中の金属水銀として、第 2 カラムの通過後に前記 2 価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀をサンプルガス中の総水銀として、それぞれ水銀測定器により測定するガス中の水銀測定方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、さらに第 1 および第 2 カラムの通過後に、ガスから水銀測定の阻害成分である少なくとも二酸化硫黄ガスを含む妨害成分を除去するガス中の水銀測定方法。

【請求項 3】 ガスのサンプリングと、請求項 1 または 2 の測定方法による水銀の測定と、水銀測定値の表示とを連続してリアルタイムで行うガス中の水銀測定方法。

【請求項 4】 ガス中の総水銀(金属水銀+ 2 価水銀)と金属水銀を分別して連続的に測定する装置であって、

注入されるガス中の 2 価水銀を捕集除去して、ガス中の金属水銀のみを通過させる第 1 の固定触媒が充填された第 1 カラムと、

前記第 1 カラムと並列に接続され、注入されるガス中の 2 価水銀を金属水銀に還元して、この 2 価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を通過させる第 2 の固定触媒が充填された第 2 カラムと、

前記第1カラムの通過後にガス中の2価水銀を除去した金属水銀をサンプルガス中の金属水銀として、第2カラムの通過後に2価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀をサンプルガス中の総水銀として、それぞれ個別に測定する水銀測定器を備えたガス中の水銀測定装置。

【請求項5】 請求項4において、さらに第1および第2カラムの下流側に、ガスから水銀測定の阻害成分である少なくとも亜硫酸ガスを含む妨害成分を除去する妨害成分除去カラムが設けられているガス中の水銀測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化石燃料燃焼施設、廃棄物焼却施設、化学プロセスなどの化学プラントで排出される各種ガス中に含まれる水銀を化学形態別に監視するために用いられる水銀測定方法とその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化石燃料燃焼施設や廃棄物焼却施設などの化学プラントで排出されるガス中には、主に無機水銀の金属水銀( $Hg^0$ )と2価水銀( $Hg^{2+}$ )の2つの化学形態で存在する。このうち金属水銀は水などに溶けにくく、大気中に拡散するので、大気汚染の原因となる。一方、2価水銀は水などに溶けやすいので、水質や土壤汚染の原因となる。このように、金属水銀と2価水銀は、環境に与える影響が異なるので、それぞれ個別に測定する必要性が大きい。

【0003】

一方、従来の排ガス中の水銀測定には、オンライン分析法（フロー法）として全水銀（無機水銀＋有機水銀）の測定法、バッチ法として金アマルガム法を用いた測定法（JIS K 0222）などが知られている。また、バッチ法として本出願人によるナフサやLPG（液化天然ガス）などに含まれる水銀を測定する方法も知られている（例えば、特許文献1）。

【0004】

【特許文献1】

特開 2001-221787 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、バッチ法では1回の測定に長時間を要し、しかも測定ごとにガスを採取する必要があって、化石燃料燃焼施設や廃棄物焼却施設などから排出されるガス中の水銀濃度をリアルタイムで把握して排気対策を行うのには十分でない。一方、従来のフロー法では、ガスと過マンガン酸カリウム水溶液などの水溶液とを接触させて用いる必要があり、装置の構造が複雑化するという問題があった。

【0006】

本発明の目的は、簡単な構造で、ガス中の金属水銀と2価水銀を分別して連続的に測定できる水銀測定方法と装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の一構成によれば、ガス中の総水銀(金属水銀+2価水銀)と金属水銀を分別して連続的に測定するものであって、第1の固定触媒が充填された第1カラムと、第2の固定触媒が充填された第2カラムとを並列に接続し、ガスを第1および第2カラムに注入し、第1カラムの第1の固定触媒により2価水銀を捕集除去して、ガス中の金属水銀のみを通過させ、第2カラムの第2の固定触媒により2価水銀を金属水銀に還元して、この2価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を通過させ、第1カラムの通過後に前記ガス中の2価水銀を除去した金属水銀と、第2カラムの通過後に2価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を、それぞれ水銀測定器により測定する。

【0008】

この構成によれば、第1カラムに注入されたガスは、その内部の第1固定触媒によりガス中に含まれる2価水銀が捕集されて除去され、金属水銀のみが通過して水銀測定器に送られ、この測定器によりガス中の金属水銀の濃度が測定される。一方、第2カラムに注入されたガスは、その内部の第2固定触媒によりガス中の2価水銀が金属水銀に還元されて、この還元された金属水銀と予めガス中に存

在する金属水銀とが総水銀として水銀測定器に送られ、この測定器によりガス中の総水銀の濃度が測定される。この総水銀の濃度から前記金属水銀の濃度を減算することにより、ガス中に含む 2 価水銀の濃度が計出される。これにより、従来のフロー法のようにガスと水溶液を接触させる必要がないので簡単な構造で、ガス中の金属水銀と 2 価水銀を分別して連続的に測定でき、また従来のバッチ法のものと比べて短時間で容易に測定できる。

#### 【0 0 0 9】

好ましくは、さらに第1および第2カラムの通過後に、ガスから水銀測定の阻害成分である少なくとも亜硫酸ガスを含む妨害成分を除去する。このようにすれば、測定するガス中には妨害成分を含んでいないので、より正確な金属水銀と 2 価水銀の測定が行える。

#### 【0 0 1 0】

本発明の他の構成によれば、ガスのサンプリングと、前記測定方法による水銀の測定と、水銀測定値の表示とを連続してリアルタイムで行う。

#### 【0 0 1 1】

この構成によれば、ガス中に含まれる金属水銀と 2 価水銀の濃度をリアルタイムで把握できるので、吸収液などを使用しないため、メンテナンス間隔も長く長期測定が可能となり、化石燃料燃焼施設や廃棄物焼却施設などの化学プラントに適用したとき、速やかな排気対策がとれる。

#### 【0 0 1 2】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を図面に基づいて説明する。

図 1 は本発明の一実施形態にかかるガス中の水銀測定装置を示すブロック図である。この測定装置は、例えば化学プラントにおける排ガスの煙道（パイプ）10 の側壁などに取り付けられて、煙道 10 と並列に接続される第 1 および第 2 ガス導入管 20, 30 を備え、この第 1 導入管 20 には、前記煙道 10 側から下流にかけて順に、ドレインポンプ 2a を備えた除湿器 2、ガス G 中の 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) を捕集除去して金属水銀 ( $Hg^0$ ) のみを通過させる第 1 の固定触媒が充填された第 1 カラム 1、妨害成分除去カラム 3、前記第 1 カラム 1 を通過した金属水

銀( $Hg^0$ )の濃度を測定する第1水銀測定器4、前記煙道10から第1導入管20内にガスGを導入させるための第1エアポンプ5、この第1エアポンプ5によるガスの流量を設定する第1コントローラ6が接続されている。前記第1カラム1に充填される第1の固定触媒としては、金属水銀( $Hg^0$ )を捕集することなく、2価水銀( $Hg^{2+}$ )の捕集能に優れた、例えば活性アルミナ( $Al_2O_3$ )などが好適に用いられる。

### 【0013】

前記第1導入管20と並列状に配管された第2導入管30には、前記煙道10側から下流にかけて順に、ガスG中の2価水銀( $Hg^{2+}$ )を金属水銀( $Hg^0$ )に還元して、還元された金属水銀( $Hg^0$ )と予めガス中に含まれる金属水銀( $Hg^0$ )を通過させる第2の固定触媒が充填された第2カラム11、ドレインポンプ12aを備えた気液分離器12、ドレインポンプ13aを備えた除湿器13、妨害成分除去カラム14、前記第2カラム11で還元された金属水銀( $Hg^0$ )と予めガス中に含まれる金属水銀( $Hg^0$ )とを合計して総水銀(金属水銀+2価水銀、 $T-Hg$ )の濃度として測定する、つまり総水銀( $T-Hg$ )の濃度を、合計した金属水銀( $Hg^0$ )の濃度に換算して測定する第2水銀測定器15、前記煙道10から第2導入管30内にガスGを導入させるための第2エアポンプ16、この第2エアポンプ16によるガスの流量を設定する第2コントローラ17が接続されている。前記第2カラム11に充填される第2の固定触媒としては、2価水銀( $Hg^{2+}$ )の還元能に優れた、例えば塩化スズ( $SnCl_2$ )などが好適に用いられる。

### 【0014】

前記第1および第2水銀測定器4、15としては、フレイムレス原子吸光分析装置などが用いられる。また、前記第1および第2コントローラ6、17の出力側には、表示モニタ9に接続されていて、このモニタ9により前記各測定器4、15による測定値がリアルタイムで表示される。図1の実施形態では、前記第1および第2導入管20、30における妨害成分除去カラム3、14と第1、第2測定器4、15との間に、各導入管20、30と並列にガスフィルタ7、18を配置した分岐管20a、30aが設けられ、これらガスフィルタ7、18を通るガスGと、第1および第2導入管20、30を直接通るガスGとが三方電磁切換



弁 8, 19 の定期的な切り換えにより選択されて前記第 1 および第 2 測定器 4, 15 に送られる。前記ガスフィルタ 7, 18 は、ガス G 中に含まれる金属水銀 ( $Hg^0$ ) を除去し、水銀フリーのガスを作る。この水銀フリーのガスを通してタイミングで、第 1, 第 2 測定器 4, 15 のゼロベース補正を行う。この測定装置は、図示しない制御装置により装置全体が制御される。

#### 【0015】

次に、前記構成の装置による水銀測定動作について説明する。以下の一連の動作は制御装置の制御により行われる。

まず、前記第 1 および第 2 コントローラ 6, 17 に基づく第 1, 第 2 エアポンプ 5, 16 の駆動により、煙道 10 から第 1, 第 2 導入管 20, 30 内にガス G が所定流量で導入されてサンプリングされる。第 1 導入管 20 に導入したガス G は、所定温度にコントロールされた第 1 カラム 1 に入って、ここで内部の第 1 の固定触媒によりガス G 中の 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) が捕集されて除去され、ガス状の金属水銀 ( $Hg^0$ ) は捕集されることなく第 1 カラム 1 を通過する。この後、ガス G は除湿器 2 に送られて、ここでガス中の水分が冷却除湿され、凝縮した水分はドレインポンプ 2a により外部に排出される。

#### 【0016】

この後、妨害成分除去カラム 3 で水銀測定時の妨害成分である少なくとも亜硫酸ガスなどの妨害成分が除去される。さらに、妨害成分が除去されたガス G は、三方電磁切換弁 8 の切り換えによりガスフィルタ 7 を通り、またはこれを通ることなく、第 1 水銀測定器 4 に送られて、ここでガス G 中の 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) が除去された金属水銀 ( $Hg^0$ ) の濃度が連続的に測定され、その測定値がモニタ 9 に表示される。前記第 1 カラム 1 は、2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) で破過する前に加熱して再生させる。

#### 【0017】

一方、第 2 導入管 30 に導入したガス G は、第 2 カラム 11 に入って、ここで内部の第 2 固定触媒によりガス G 中の 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) が金属水銀 ( $Hg^0$ ) に還元される。この後、還元された金属水銀 ( $Hg^0$ ) と予めガス中に存在する金属水銀 ( $Hg^0$ ) とを含むガス G が気液分離器 12 に送られて、ドレインに溶け込んで

いる少量の 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) が気化されてその還元が促進されたのち第 2 導入管 30 に戻される。オーバーフローしたドレインはドレインポンプ 12a により外部に排出される。

#### 【0018】

この後、ガス G は除湿器 13 に送られ、ここでガス中の水分が冷却除湿されて、凝縮した水分はドレインポンプ 13a により外部に排出される。また、除湿されたガス G は、妨害成分除去カラム 14 に送られて亜硫酸ガスなどの妨害成分が除去される。さらに、妨害成分が除去されたガス G は、三方電磁切換弁 19 の切り換えによりガスフィルタ 18 を通り、またはこれを通ることなく、第 2 水銀測定器 15 に送られて、ここでガス G 中の第 2 カラム 11 で還元された金属水銀 ( $Hg^0$ ) と予めガス中に存在する金属水銀 ( $Hg^0$ ) とを合計して総水銀 ( $T-Hg$ ) の濃度として連続的に測定され、その測定値が前記第 1 水銀測定器 4 による測定値とともにモニタ 9 に表示される。そして、前記総水銀 (金属水銀 + 2 価水銀) の濃度から前記金属水銀 ( $Hg^0$ ) の濃度を減算することにより、ガス中に含む 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) の濃度が自動的に計出されてモニタ 9 に表示される。

#### 【0019】

本発明では、従来のフロー法のようにガスと水溶液を接触させる必要がないので簡単な構造で、ガス中の金属水銀 ( $Hg^0$ ) と 2 価水銀 ( $Hg^{2+}$ ) を分別して連続的に測定でき、また従来のバッチ法のものと比べて短時間で容易に測定できる。また、前記第 1 および第 2 カラム 1, 11 を通過した後には、妨害成分除去カラム 3, 14 により亜硫酸ガスなどの妨害成分が除去されるので、正確な水銀の測定が行える。さらに、前記第 1, 第 2 エアポンプ 5, 16 の駆動により煙道 10 のガス G をサンプリングして、このガス G を第 1, 第 2 導入管 20, 30 に導入し、これら導入管 20, 30 に配置した第 1, 第 2 カラム 1, 11 を通過するとき、ガス中の化学的形態の異なる水銀に各種処理を施して、第 1, 第 2 水銀測定器 4, 15 による水銀測定を行い、その測定値をモニタ 9 に表示させるようにしているので、一連の流れによりガス G 中の水銀濃度をリアルタイムで把握することが可能となる。このため、化石燃料燃焼施設や廃棄物焼却施設などの化学プラントに適用したとき、速やかな排気対策がとれる。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、簡単な構造で、ガス中の金属水銀と 2 価水銀を分別して連続的に測定できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

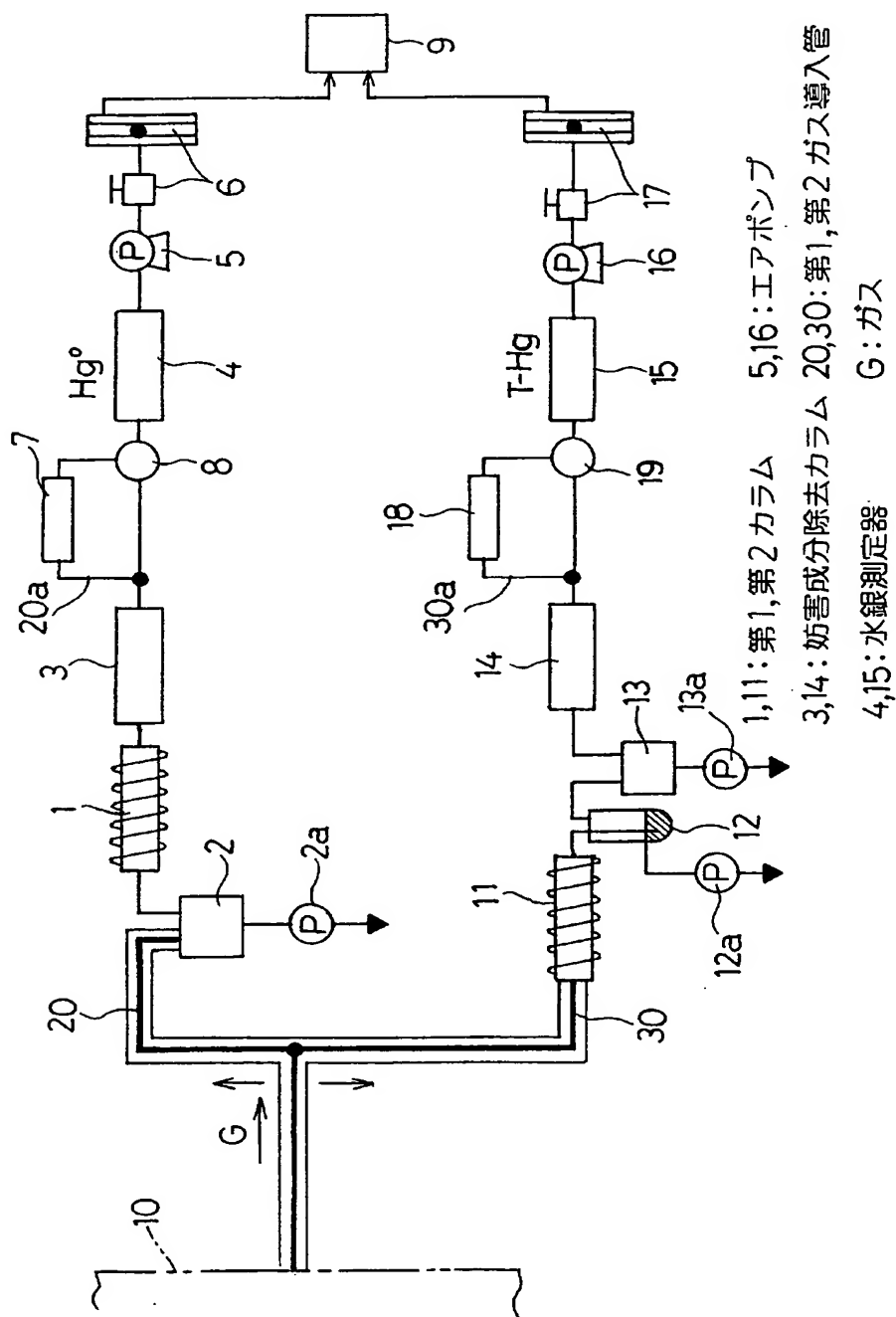
本発明の一実施形態にかかるガス中の水銀測定装置を示すブロック図である。

## 【符号の説明】

1, 1 1…第 1, 第 2 カラム、3, 1 4…妨害成分除去カラム、4, 1 5…水銀測定器、5, 1 6…エアポンプ、1 0…煙道、2 0, 3 0…第 1, 第 2 ガス導入管、G…ガス。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な構造で、ガス中の金属水銀と 2 価水銀を分別して連続的に測定できる水銀測定方法と装置を提供する。

【解決手段】 ガス中の総水銀(金属水銀+ 2 価水銀)と金属水銀を分別して連続的に測定する方法であって、第 1 の固定触媒が充填された第 1 カラム 1 と、第 2 の固定触媒が充填された第 2 カラム 1 1 とを並列に接続し、ガス G を第 1 および第 2 カラム 1, 1 1 に注入し、第 1 カラム 1 第 1 の固定触媒により 2 価水銀を捕集除去して、ガス中の金属水銀のみを通過させ、第 2 カラム 1 1 の第 2 の固定触媒により 2 価水銀を金属水銀に還元して、この 2 価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を通過させ、第 1 カラム 1 の通過後にガス中の 2 価水銀を除去した金属水銀と、第 2 カラム 1 1 の通過後に 2 価水銀を還元した金属水銀を含むガス中の金属水銀を、それぞれ水銀測定器 4, 1 5 により測定する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 4 8 8 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 7 3 8 0 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号
氏 名	財団法人電力中央研究所

特願 2 0 0 3 - 1 4 8 8 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 9 1 0 2 3 1 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 7 月 2 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都渋谷区千駄ヶ谷 4 丁目 1 4 番 4 号
氏 名	日本インスツルメンツ株式会社